










**PROCESS FOR PRODUCING PET ARTICLES WITH LOW ACETALDEHYDE**

**Patent number:** WO9818848  
**Publication date:** 1998-05-07  
**Inventor:** NELSON GREGORY WAYNE; NICELY VINCENT  
ALVIN; TURNER SAM RICHARD  
**Applicant:** EASTMAN CHEM CO (US)  
**Classification:**  
**- international:** **C08G63/88; C08L67/02; C08G63/00; C08L67/00;**  
(IPC1-7): C08G63/88  
**- european:** C08G63/88; C08L67/02  
**Application number:** WO1997US19403 19971028  
**Priority number(s):** US19960028625P 19961028; US19970956670  
19971023

**Also published as:**

 EP0934351 (A1)  
 US6099778 (A1)  
 EP0934351 (B1)  
 ES2177957T (T3)

**Cited documents:**

 WO9731968  
 WO9705186  
 DE1950305  
 US4356299  
 US4675378  
more >>

[Report a data error here](#)

**Abstract of WO9818848**

The present invention discloses a process for producing molded, shaped or extruded articles comprising the steps of: a) melt reacting, in the presence of a catalyst which is substantially free of Co compounds, at least one glycol and at least one dicarboxylic acid to form a polyester having an I.V. of at least about 0.5 dL/g, wherein said at least one glycol is selected from the group consisting of glycols having up to 10 carbon atoms and mixtures thereof and said dicarboxylic is selected from the group consisting of alkyl dicarboxylic acids having 2 to 16 carbon atoms, aryl dicarboxylic acids having 8 to 16 carbon atoms and mixtures thereof; b) adding an acetaldehyde reducing additive to said polyester to form a reduced acetaldehyde polyester; and c) forming said reduced acetaldehyde polyester into articles directly from step b. Thus, the present invention provides a process for directly producing from the melt article having extremely low acetaldehyde content.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

全項目

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公表特許公報(A)  
 (11)【公表番号】特表2002-514239(P2002-514239A)  
 (43)【公表日】平成14年5月14日(2002. 5. 14)  
 (54)【発明の名称】低アセトアルデヒド含量のPET物品の製造方法  
 (51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88  
 C08L 67/00

【FI】

C08G 63/88  
 C08L 67/00

【審査請求】未請求  
 【予備審査請求】有  
 【全頁数】25

(21)【出願番号】特願平10-520658  
 (86)(22)【出願日】平成9年10月28日(1997. 10. 28)  
 (85)【翻訳文提出日】平成11年4月28日(1999. 4. 28)  
 (86)【国際出願番号】PCT/US97/19403  
 (87)【国際公開番号】WO98/18848  
 (87)【国際公開日】平成10年5月7日(1998. 5. 7)  
 (31)【優先権主張番号】60/028, 625  
 (32)【優先日】平成8年10月28日(1996. 10. 28)  
 (33)【優先権主張国】米国(US)  
 (31)【優先権主張番号】08/956, 670  
 (32)【優先日】平成9年10月23日(1997. 10. 23)  
 (33)【優先権主張国】米国(US)  
 (81)【指定国】EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK  
 (71)【出願人】  
 【氏名又は名称】イーストマン ケミカル カンパニー  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ノース イーストマン ロード 100  
 (72)【発明者】  
 【氏名】ネルソン, グレゴリー ウェイン  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, プレストン パークドライブ 4814  
 (72)【発明者】  
 【氏名】ナイスリー, ビンセント アルビン  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, サフォーク ストリート 2605  
 (72)【発明者】  
 【氏名】ターナー, サム リチャード  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, サセックスドライブ 1037  
 (74)【代理人】  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】石田 敬(外4名)

(57)【要約】

本発明は、a) Co化合物を実質的に含有しない触媒の存在下に、炭素数10以下のグリコール及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のグリコールと、炭素数2～16のアルキルジカルボン酸、炭素数8～16のアリールジカルボン酸及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸とを溶融反応させて、少なくとも約0.5dL/gのIVを有するポリエステルを生成せしめる工程、b) アセトアルデヒド減少剤をポリエステルの添加して、アセトアルデヒドの少ないポリエステルの生成せしめる工程、並びにc) アセトアルデヒドの少ないポリエステルの、工程b) から直接に物品に成形する工程を含んでなる、成形、造形又は押出物品の製造方法を開示する。従って、本発明は、非常に低いアセトアルデヒド含量を有する溶融物からの物品の直接製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

1. (a) Co化合物を実質的に含有しない触媒の存在下に、炭素数10以下のグリコール及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のグリコールと、炭素数2～16のアルキルジカルボン酸、炭素数8～16のアリールジカルボン酸及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸とを溶融反応させて、少なくとも約0.5dL/gのIVを有するポリエステルの生成せしめる工程、(b) アセトアルデヒド減少剤をポリエステルの添加して、アセトアルデヒドの少ないポリエステルの生成せしめる工程、並びに(c) アセトアルデヒドの少ないポリエステルの、工程(b) から直接に物品に成形する工程を含んでなる方法。
2. 成形工程(c)の前に、ポリエステルの脱蔵してアセトアルデヒドを除去する工程を更に含んでなる請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 工程(a)からのポリエステルのIVが、少なくとも約0.65dL/gのIVを有する請求の範囲第1項に記載の方法。
4. 工程(a)からのポリエステルのIVが、約0.65～約0.85dL/gのIVを有する請求の範囲第1項に記載の方法。

5. ジカルボン酸が少なくとも約80モル%のテレフタル酸を含む請求の範囲第1項に記載の方法。
6. ジカルボン酸が少なくとも約80モル%のナフタレンジカルボン酸を含む請求の範囲第1項に記載の方法。
7. グリコールが少なくとも80モル%のエチレングリコールを含む請求の範囲第1項に記載の方法。
8. グリコールが、エチレングリコールとシクロヘキサジメタノールとの混合物である請求の範囲第1項に記載の方法。
9. アセトアルデヒド減少剤が、ポリアミド、ポリエステルアミド、ナイロン6、脂肪族ポリアミド、エチレンジアミン四酢酸、アルコキシル化ポリオール、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ゼオライト化合物、5-ヒドロキシイソフタル酸、ポリ(エチレンイソフタレート)、超臨界二酸化炭素、プロトン酸触媒及びこれらの混合物からなる群から選択される請求の範囲第1項に記載の方法。
10. アセトアルデヒド減少剤が、ポリアミド、ポリエステルアミド及びポリ(エチレンイソフタレート)からなる群から選択される請求の範囲第1項に記載の方法。
11. ポリアミドが、AB又はA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>構造を有するホモ及びコポリアミドからなる群から選択される請求の範囲第10項に記載の方法。
12. ポリアミドが、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(ヘキサメチレン-アジパミド)、ポリ(m-キシリレン-アジパミド)及びこれらの混合物からなる群から選択される請求の範囲第11項に記載の方法。
13. ポリエステルアミドが、ポリエチレンイミン;テレフタル酸、1, 4-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド;テレフタル酸、1, 4-シクロヘキサジメタノール、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド;テレフタル酸、1, 4-シクロヘキサジメタノール及びビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンから製造されたポリエステルアミド及びこれらの混合物からなる群から選択される請求の範囲第11項に記載の方法。
14. アセトアルデヒド減少剤を、約0.1~5重量%の量で添加する請求の範囲第1項に記載の方法。
15. アセトアルデヒド減少剤を約0.2~3重量%の量で添加する請求の範囲第1項に記載の方法。
16. ジカルボン酸がテレフタル酸からなり、グリコールが、約60~約99モル%のエチレングリコールと約40~約1モル%のシクロヘキサジメタノールとの混合物である請求の範囲第1項に記載の方法。
17. 反応及び脱蔵工程が単一の装置内で行われる請求の範囲第2項に記載の方法。
18. アセトアルデヒド減少剤をポリエステルに別々に添加する請求の範囲第1項に記載の方法。
19. アセトアルデヒド減少剤をポリエステルにコンセントレートの一部として添加する請求の範囲第1項に記載の方法。
20. 少なくとも1種のトナーを溶融反応工程a)に添加する請求の範囲第1項に記載の方法。
21. 脱蔵を約25mmHgより高い圧力で行う請求の範囲第2項に記載の方法。
22. 脱蔵を大気圧付近又は大気圧である圧力で行う請求の範囲第2項に記載の方法。
23. 脱蔵をI.V.の実質的な上昇が起こらないようにするために十分に短い滞留時間で行う請求の範囲第2項に記載の方法。
24. 実質的な上昇が約0.1dL/gより大きい請求の範囲第23項に記載の方法。
25. 実質的な上昇が約0.05dL/gより大きい請求の範囲第23項に記載の方法。
26. 実質的な上昇が約0.03dL/gより大きい請求の範囲第23項に記載の方法。
27. ポリエステルのアセトアルデヒド含量が約10ppmより少ない請求の範囲第1項に記載の方法。
28. 成形、造形及び押出物品からなる群から選択された請求の範囲第1項に記載の方法により成形された物品。

#### 【発明の詳細な説明】

低アセトアルデヒド含量のPET物品の製造方法背景技術 ポリエステルは、繊維、成形物品、フィルム、シート、食品トレイ並びに食品及び飲料容器の製造で広く使用されている。このポリマーは一般的に、当該技術分野で公知の回分式又は連続式溶融相重縮合反応によって製造される。次いで、このポリマーはペレット化され、種々の押出又は成形操作で使用する。より高い分子量のポリマーが要求されるある種の応用に於いて、このペレットは、インヘレント粘度(I.V.)値が顕著に上昇する「固相」重縮合条件に付される。このような固相重縮合反応の使用には、二つの理由がある。第一に、ポリエステルポリマーの溶融粘度は、I.V.値が約0.6より大きいポリマーにおいて非常に高いので、固相化はポリマーを取り扱うのに便利な手段である。第二に、固相化方法は、ある種の応用で重要である、アセトアルデヒドのような望ましくない揮発性不純物を除去するために役立つ条件を提供する。また、ポリエステルは、一般的な装置内で溶融加工するとき、少量の水分によって分解されることが知られている。従って、ポリエステルは普通、溶融加工する前に乾燥器内で非常に低い水分レベルまで注意深く乾燥する。この乾燥処理はまた、水以外の幾つかの好ましくない揮発性物質も除去することができる。

ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)のようなポリエステルの製造又は加工の間に、ある種の副生物が溶融相内に生成する。このような副生物の一つはアセトアルデヒドであり、食品容器、飲料ボトル、水ボトル等のような成形物品中にこれが存在することは、味覚の観点から非常に有害である。特に、コーラ、ビール及び水のような繊細な飲料について、アセトアルデヒドが約10ppmより少ない吹込成形加工用の容器プレフォームを製造することが非常に望ましい。しかしながら、当業者によく知られているように、アセトアルデヒドは、PET及び類似のポリマーの重合及び続く溶融加工の間に副生物として連続的に生成するので、このアセトアルデヒドの低レベルを達成することは困難である。

それ故、本発明が見出される以前は、アセトアルデヒドの存在を最小にすることが重要である用途に適したポリエステルポリマーを提供するために、四段階方法が一般的に実施されてきた。このような方法は、典型的には、当該技術分野で公知である溶融相重合技術によって、I.V.値約0.3~0.6の、比較的低分子量の前駆体ポリマーの製造を含む。このような前駆体のアセトアルデヒド含量は、選択された反応条件に依存して、約30ppmから150ppm超の範囲であろう。次いで、この前駆体は、冷却され、ペレットに成形され、結晶化され、そして次のより低い温度での更なる固相重合に付される。典型的に、ペレットからグリコール、アセトアルデヒド及びその他の反応副生物を除去するためにガスが使用され、そうして固相処理の終わりに、I.V.値は約0.75又はそれ以上に上昇し、アセトアルデヒド含量は約1ppm又はそれ以下にまで減少する。

固相化した後で、ポリエステルは普通、それが水分を吸収する環境空気中で取り扱われ、貯蔵される。従って、第三段階として、ポリマーは普通再加熱し、溶融し、そして飲料ボトルプレフォームのような有用な形状に成形する直前に乾燥する。この処理は典型的に、ポリマーのI.V.の小さな低下及びアセトアルデヒド含量の、ペレット中の1ppmより低いものから、成形物品中の約8又は10ppm若しくはそれ以上までの増加を起こす。アセトアルデヒドに於けるこの劇的な増加は、成形工程が完結するまでに典型的に1分又は2分未満を要すると言う事実にも拘わらず、起こる。

米国特許第5,266,413号、米国特許第5,258,233号及び米国特許第48,837,115号

には、PET中のアセトアルデヒドレベルを低下させる際に有用である種々のポリアミドが開示されている。1996年2月5日出願の米国特許出願第595,460号には、PET中のアセトアルデヒドのレベルを低下させる新規なポリエステルアミド組成物が開示されている。



特願昭62-182065号(1987年)には、溶融物中での滞留時間を60秒より短かく維持したときに、アセトアルデヒドレベルを10ppm未満に低下させるために、ナイロン6及びその他の脂肪族ポリアミドをPETの中にブレンドすることが開示されている。

数種の他の化合物がまた、アセトアルデヒドを低下させる際に有用であることも開示されている。これらには、エチレンジアミン四酢酸(米国特許第4,357,461号)、アルコキシ化ポリオール(米国特許第5,250,333号)、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン(米国特許第4,330,661号)、ゼオライト化合物(米国特許第5,104,965号)、5-ヒドロキシイソフタル酸(米国特許第4,093,593号)、ポリ(エチレンイソフタレート)(米国特許第4,403,090号)及び超臨界二酸化炭素(米国特許第5,049,647号及び米国特許第4,764,323号)及びプロトン酸触媒(米国特許第4,447,595号及び米国特許第4,424,337号)が含まれる。

米国特許第4,361,681号には、PETのヒドロキシル末端基をコハク酸無水物又はフタル酸無水物のような無水物によってキャッピングすることによって、アセトアルデヒド生成が抑制されることが開示されている。米国特許第5,243,020号には、PETの末端キャッピングのためのピロメリット酸二無水物が開示されている。

米国特許第4,356,299号には、低レベルのTi及びSbをベースとする触媒を使用することが、生成するアセトアルデヒドの量を制限する際に有用であることが開示されている。

米国特許第5,656,719号には、溶融重合及び後縮合反応器による低アセトアルデヒドの成形ポリエステル物品の製造が開示されている。この後縮合反応器は、インヘレント粘度を上昇させるために、低い真空レベル及びかなり長い滞留時間で運転される。

米国特許第5,656,221号には、アセトアルデヒド減少剤の添加及び溶融重合からの直接成形による、低アセトアルデヒドの成形ポリエステル物品の製造が開示されている。一般的な重合触媒に加えてコバルト化合物が5~120ppmの量で必要である。

低いアセトアルデヒドを有するPET物品を製造するが、アセトアルデヒド減少剤の添加を開示していない一体化方法も開示されている。米国特許出願第609,197号には、溶融物からのポリエステルの直接成形方法が記載されている。米国特許出願第498,404号には、溶融PETを多数の成形機に分布させるための方法及び装置が開示されている。米国特許第5,648,032号には、固相化ポリマーを使用しないで低アセトアルデヒドポリ(エチレンテレフタレート)物品を製造する方法が記載されている。

幾つかの特許には、ポリマーを脱蔵させる(devolatilize)ためにベント式押出機を使用することが開示されている。米国特許第5,597,891号には、ベント式押出機内でパージガスを使用してアセトアルデヒドを除去することによる、アセトアルデヒドの少ないポリエステル物品の製造方法が開示されている。米国特許第5,102,594号には、粉末状で押出機に(ベント式押出機に)供給される熱可塑性縮合ポリマーが開示されている。米国特許第3,486,864号には、真空を使用して、揮発性グリコール生成物を再溶融したプレポリマーからできるだけ速く除去することが開示されている。米国特許第3,913,796号

には、固体樹脂を半溶融状態に加熱するために押出スクリーを使用することが開示されており、米国特許第4,060,226号には、逆止め弁の手段によって酸素を排除することが開示されている。

図面の簡単な説明 図1は、本発明の方法の幾つかの可能性がある態様を示すフローダイヤグラムである。

本発明の要約 本発明には、PET及び類似のポリマーのような低アセトアルデヒド含量のポリエステルの製造することができ、固相化工程も固体ペレットの普通の乾燥も必要無しに使用することができる方法が含まれる。驚くべきことに、本発明は、Co化合物触媒も後縮合反応器も必要とすることなく、達成される。

特に、本発明には、a) Co化合物を実質的に含有しない触媒の存在下で、炭素数10以下のグリコール及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のグリコールと、炭素数2~16のアルキルジカルボン酸、炭素数8~16のアリールジカルボン酸及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸とを溶融反応させて、少なくとも約0.5dL/gのI.V.を有するポリエステルの生成せしめる工程、b) アセトアルデヒド減少剤をポリエステルの添加して、アセトアルデヒドの少ないポリエステルの生成せしめる工程、並びに c) 減少したアセトアルデヒドの少ないポリエステルの、工程b) から直接に成形物品に成形する工程を含んでなる、成形物品の製造方法が含まれる。更に、特定の方法のニーズに適合させるために、溶融脱蔵、ペレット化、貯蔵、輸送、再溶融及び乾燥のような幾つかの任意の工程を含んでいてもよい。ポリマーをペレット化する場合には、アセトアルデヒド減少剤を、ペレット化の前又は再溶融の後に添加することができる。本発明の方法から製造された成形物品は、驚くほど低いアセトアルデヒド含量を示す。発明の説明 本明細書で使用する、用語「I.V.」は、フェノール(60体積%)とテトラクロロエタン(40体積%)との混合物100mL中に溶解した、ポリマー0.5gの溶液について求められる、ポリマーのインヘレント粘度をいう。

本発明は、固相重合、固相脱蔵又は後縮合反応器の使用を必要としないで、高分子量及び低アセトアルデヒド含量を共に示す、ポリマーからの成形物品の製造方法を提供する。

特に、本発明の方法の好ましい態様は、ポリエステルポリマー又はコポリマーを、溶融相で約0.5dL/gより大きいI.V.値まで製造し、このポリマー溶融物にアセトアルデヒド減少剤を添加し、次いで、溶融物を重縮合反応器から少なくとも1個の成形又は造形機に直接供給する、改良された溶融-成形(melt-to-mold)方法を提供する。後縮合又はI.V.上昇を介在させることは必要ない。

重縮合に必要なI.V.をもたらすことができる任意の一般的な溶融重合方法を使用することができ、反応器は、必要なI.V.を有するポリエステルの製造することができる1個又はそれ以上の反応容器又はゾーンからなっていてよい。

好ましくは、このI.V.は、直接溶融物からのポリマーが、容器のような高性能成形物品を提供するのに十分な分子量を有するように、少なくとも約0.65dL/gである。本発明に於いて、所望のI.V.は重縮合反応で生じ、後縮合反応器は必要ではない。

一般的に、溶融重合は、当該技術分野で公知である条件下で行われるが、本発明においてCo化合物は添加しない。

AA減少剤は、AAを減少させることが知られている任意の添加剤であってよい。

適当な添加剤には、米国特許第5,266,413号、同第5,258,233号及び同第48,837,115号に開示されているようなポリアミド、1996年2月5日出願の米国特許出願第595,460号に開示されているようなポリエステルアミド、特願昭62-182065号(1987年)に開示されているようなナイロン6及びその他の脂肪族ポリアミド、エチレンジアミン四酢酸(米国特許第4,357,461号)、アルコキシ化ポリオール(米国特許第5,250,333号)、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン(米国特許第4,330,661号)、ゼオライト化合物(米国特許第5,104,965号)

)、5-ヒドロキシイソフタル酸(米国特許第4,093,593号)、ポリ(エチレンイソフタレート)(米国特許第4,403,090号)、超臨界二酸化炭素(米国特許第5,049,647号及び同第4,764,323号)及びプロトン酸触媒(米国特許第4,447,595号及び同第4,424,337号)が含まれる。好ましくは、AA減少剤は、ポリアミド、ポリエステルアミド及びポリ(エチレンイソフタレート)から選択される。適当なポリアミドには、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(ヘキサメチレン-アジパミド)、ポリ(m-キシリレン-アジパミド)等のような、AB又はA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>構造を有するホモ及びコポリアミドが含まれる。分岐又は超分岐ポリアミドを使用することもできる。

適当なポリエステルアミドには、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸及びヘキサメチレンジアミン(好ましくは、二酸の50:50比及びグリコール対ジアミンの50:50比)から製造されたポリエステルアミド;テレフタル



酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド；テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール及びビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンから製造されたポリエステルアミドが含まれる。ポリエチレンイミンのような他の公知のスカベンジャーを使用することもできる。AA減少剤は、一般的に、約0.1～5重量%の量で添加する。更に好ましくは、約0.2～3重量%の添加剤を添加する。この添加剤は、個別に又は相溶性のポリマーベース樹脂中のコンセントレートとして添加することも理解されたい。アセトアルデヒド及び発生する他の望ましくない揮発物を更に除去するために、AA減少剤と共に、ポリマーの脱蔵を使用することができる。脱蔵工程は、別の脱蔵装置内で、重縮合反応器内で同時に又は成形機内で同時に行うことができる。

脱蔵装置は、単位体積当たり大量の表面積を生じさせるための及び／又は露出した溶融物表面を急速に再生するための、当該技術分野で公知の任意の装置であってよい。脱蔵装置は、米国特許第5,597,891号に記載されているように不活性ガスをパージすることにより、適用された真空又は両者により、液体表面をアセトアルデヒドの低い分圧に付さなくてはならない。脱蔵装置は、ベント式単軸スクリュウ押出機(米国特許第4,107,787号)、ベント式二軸スクリュウ押出機(米国特許第3,619,145号)、回転円板処理機(米国特許第4,362,852号)又はポリマーの薄いストランドを生じる装置(米国特許第3,044,993号)(これらの特許の全てを、参照して本明細書に含める)であってよい。本発明の脱蔵工程は約25mmHgより高い圧力、好ましくは大気圧より低い又は大気圧付近である圧力で行われる。滞留時間は、LVに於ける実質的な上昇が起こらないことを確保するために十分に短くなくてはならない。本発明の目的のために、LVに於ける実質的な上昇は、約0.1dL/gより大きい、好ましくは約0.05dL/gより大きい、更に好ましくは、約0.03dL/gより大きい上昇である。

幾つかの追加の任意の工程を、本発明の方法に追加することができる。これらの工程には、溶融脱蔵、ペレット化、貯蔵及び輸送、再溶融及び乾燥が含まれる。この任意の工程は、単独で(即ち、脱蔵)又はお互いの組合せで(ペレット化と再溶融、又は貯蔵、輸送と再溶融等)使用できることが認められるべきである。任意の工程の適当な組合せは当該技術分野で公知であり、ここで個別に詳述する必要はない。

図1は、高分子量溶融相ポリマーから成形物品まで進む際の操作の多数の可能性のある組合せを示す。操作の好ましい組合せは、図1に於いて経路Gとして示され、所望のLVまで溶融物中でポリマーを製造し、添加物を添加し、そして改良されたポリマー溶融物を、例えば、飲料ボトルプレフォームのような有用な造形物品に成形することであり、この造形物品はアセトアルデヒド含量が驚くほど低い。

経路Nとして図1に示される操作の第二の組合せは、所望のLVまで溶融状態でポリマーを製造し、溶融物を脱蔵してアセトアルデヒドを幾らか低下させ、そしてAA減少剤を添加して、アセトアルデヒドを更に減少させ、次いで改良されたポリマー溶融物を有用な造形物品に成形することである。図1に示される他の経路は、その全てが、溶融相高分子量ポリマーから出発して、望ましく低いアセトアルデヒドレベルを含有する物品を成形し、ポリマーを固相重合することなく、所望の最終物に至る操作の他の組合せを示す。本発明の方法は固相重合の従来の方法のコストのかかる追加の工程を回避するのみならず、それによって製造された造形物品は、低いAA含量と、より少ない分解に起因する分子量の損失のような他の優れた特性との両方を有し、従来の方法から固相化材料の成形の間にときどき形成する「泡」及び「不溶融物」として知られる欠陥が無い。

成形又は造形装置は、当該技術分野で一般的に知られているものの何れであってもよい。例えば、ボトル、食品／飲料容器、トレイ又は他の所望の形状物を吹込成形するのに使用されるプレフォームを成形するために、射出成形用金型を使用することができる。また、ポリマー溶融物を押出吹込成形操作で使用して、ボトル、食品容器等を与えることができる。ポリマー溶融物は同様に押出機に供給して、フィルム、シート、型材、パイプ等を製造することもできる。

図1に示された操作の組合せは、他の操作を追加したり、幾つかの操作の連続を変更したり、なお同じ最終物を得ることができることが自明であるので、限定されることを意図しない。

中間工程としてポリマーのペレット化を望む場合、ポリマーによって吸収される如何なる水分についても対処しなくてはならない。ポリエステルが、従来の溶融操作の間に存在する水分によって分解することは当業者によく知られている。水分を除去する普通の方法は、ポリマーを結晶化させてペレットのお互いに対する粘着を最小にし、次いで蒸発した水分を除去するために十分に高い温度でそれを保持することである。より経済的な方法を有するために、下記の方法の一つ又は両方の組合せを使用して、水分による分解のない溶融ポリマーを提供することができる。ポリエステルはしばしば冷却するために水浴中に押し出され、そうしてカッターによってペレットに細断することができる。ポリマーを貯蔵のために輸送する前、表面水分を完全に除去するために、細断の直後に脱水工程を使用することができる。このような脱水装置は、例えば、バージニア州イーグルロック(Eagle Rock)のギャラ・インダストリーズ社(Gala Industries, Inc.)によって販売されている。貯蔵施設が乾燥ガスで覆われるか又はパージされているとき、ポリマーは使用するまで乾燥状態のままである。ポリマーは乾燥状態で保存されるので、結晶化又は乾燥の必要はない。ポリマーが乾燥状態で保持されず、無定形であり水分を含有する場合、これは、溶融ゾーンがガスでパージされたか又は真空にかけられた押出機に供給することができる。ポリマーを加熱し、溶融し始めたとき、水の高い蒸気圧は、ポリマーを蒸気空間の中に分離させる。発泡によって起きる問題点を最小にするために、ポリマー押出技術分野の当業者によって普通に行われているような、溶融ゾーンの環境圧力パージ、続いて押出機の設計及び運転によって起こされる溶融物堰によって分離されている第二ゾーン内での短い滞留時間の真空脱蔵によって、多量の水分を除去する機械を使用することが好ましい。

溶融乾燥の間に、幾つかの他の揮発性物質が、水の除去に加えて除去されるであろう。しかしながら、食品と接触させて使用される物品について望まれる低レベルのアセトアルデヒドのために、普通、追加の脱蔵工程又はアセトアルデヒドを減少させるための添加物が、所望の品質のポリマー溶融物を製造するために望まれるであろう。

ある場合には、経路K-Nに示されるように脱蔵工程によってアセトアルデヒドの一部を除去することが望ましいであろう。アセトアルデヒドは、押出機又はギャポン装置内でガスでパージすることにより又は溶融物を真空条件に付すことにより、溶融ポリマーから容易に除去することができる。この処理の前の最終反応器から来るポリマー中の典型的なアセトアルデヒドレベルは、一般的に、任意の公知の方法によって製造され、ゲル及び微粒子物質を除去するためのポリマー濾過に続き、LVが0.68超の高粘度ポリエステルを製造するための他の重縮合反応器に続く、LV=0.4～0.65のポリエステルについて、約30～300ppmの範囲内である。この溶融物は脱蔵され、混合した添加物を有し、直接使用することができるか又は後で使用するためにペレット化することができる。ポリマーがペレット化した後、これは溶融物中に存在したアセトアルデヒドを含有する無定形材料になる。乾燥と共に再溶融した後、このアセトアルデヒドの大部分は残存し、添加剤の使用及び更なる脱蔵によって除去される。

ポリ(エチレンテレフタレート)ポリマーについての適当な溶融加工温度は一般的に、約260℃～約310℃の範囲内である。ポリマーが決して固化しない場合、溶融温度をこの範囲の下端の方に保持することができる。低い温度によって、アセトアルデヒドが減少することはよく知られている。本発明の方法の一つの利点は、ポリマーのペレットが無定形であるために、固相化結晶性ペレットを溶融するために普通に使用されるものよりも幾らか低い温度で加工できることである。勿論、加工温度は、融点、LV値等に依存して、他の種類のポリエステルについて調節することができる。

本発明の方法は、結晶性固相化ポリマーの製造よりも運転において安価であり、従来の方法を越えたエネルギー節減及び少ない資本要件を提供し、より良い透明性を有し、不溶融物若しくは他の欠陥が顕著に少ない又は無い及び望まし

くない副生物の濃度がより低いパリソン及び成形物品を製造する。

本発明の方法で特に有用であるポリマーには、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)並びに約50モル%以下の変性二塩基酸及び／又はグリコールを含有するコポリエステルが含まれる。変性二塩基酸には、約2～約40個の炭素原子が含有されていてよく、これにはイソフタル酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、ダイマー酸、シスー又はトランスー1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体等が含まれる。更に好ましくは、本発明のポリエステルには、少なくとも約80モル%のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はこれらの混合物が含まれる。

非常に有用なナフタレンジカルボン酸には、2, 6-, 1, 4-, 1, 5-又は2, 7-異性体が含まれるが、1, 2-, 1, 3-, 1, 6-, 1, 7-, 1, 8-, 2, 3-, 2, 4-, 2, 5-及び／又は2, 8-異性体も使用することができる。二塩基酸は酸の形で又は例えば、ジメチルエステルのようなそのエステルとして使用することができる。

典型的な変性グリコールには、約3個～約10個の炭素原子が含有されていてよく、これには、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が含まれる。1, 4-シクロヘキサジメタノールは、シス形若しくはトランス形であってよく又はシス/トランス混合物としてであってもよい。更に好ましくは、本発明のポリエステルは、少なくとも約80モル%のエチレングリコールからなっている。

特に好ましいポリエステルは、テレフタル酸及び約60～約99モル%のエチレングリコールと約40～約1モル%のシクロヘキサジメタノールとの混合物からなる。

一般的に、本発明の第一工程によって製造されるポリエステルは、少なくとも約0.5dL/g、更に好ましくは、少なくとも約0.65dL/g、最も好ましくは、約0.65～約0.85dL/gのI.V.を有する。

本発明のポリエステルは、当該技術分野で公知である重縮合反応条件を使用して容易に製造される。使用することができる典型的なポリエステル化触媒には、チタンアルコキシド、ジブチルスズジラウレート並びに別々若しくは任意に亜鉛、マンガン若しくはマグネシウムの酢酸塩若しくは安息香酸塩と組み合わせて使用される酸化アンチモン若しくは三酢酸アンチモン並びに／又は当業者に公知であるような他の触媒物質が含まれる。米国特許第5,384,377号及び米国特許第5,372,864号(参照して本明細書に含める)に開示されているようなリン化合物及びトナーが任意に存在していてもよい。本発明者等は連続式重縮合反応器を使用することを好むが、直列で運転する回分式反応器を使用することもできる。

本発明者等は、未変性の形で本発明の方法に於いてポリエステルを使用することを好むが、成核剤、分岐剤、着色剤、顔料、充填剤、酸化防止剤、紫外線及び熱安定剤、衝撃改良剤等のような他の成分を、所望により使用することができる。

**実施例ポリエチレンテレフタレート(PET)中のアセトアルデヒド濃度の測定** PETサンプルを下記の例に記載したようにして乾燥し、押し出し、そしてドライアイス上に集めて、溶融物を急冷した。このポリマーを直ちにペレットに細断し、-40°CでAA分析の前2日以内の間貯蔵した。貯蔵したサンプルを、ウィリー(Wiley)ミル内で粉碎し、20メッシュの篩を通過させた。分析のために、0.5gのサンプルをサンプルチューブの中に入れ、これを直ちに密封した。このサンプルを、注入システムとしてパーキン・エルマー(Perkin Elmer)自動熱脱着ATD-50を有するヒューレット・パッカード(Hewlett-Packard)5890ガスクロマトグラフを使用して、ダイナミックヘッドスペース(dynamic headspace)・ガスクロマトグラフィー分析により分析した。サンプルを150°Cで10分間加熱することによって、アセトアルデヒドを脱着した。標準PETレベルを、押し出したPETを粉碎し、これを同じ試験に付すことによって求めた。

I.V. I.V. は、25°Cで、フェノール/テトラクロロエタン溶液(60/40重量/重量)中の5g/Lの濃度で標準方法により測定した。

**使用した組成物** 例で使用したPETは、100モル%のテレフタル酸、98～99モル%のエチレングリコール及び1～2モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールからなり、I.V.が約0.74のコポリエステルである。このPETをペレット化し、次いでこれをベント式二軸スクリュウ押出機に供給した。

シミュレート化した高AAサンプルを下記のようにして製造した。粒状化したPETを容器の中に入れ、適当量の液体アセトアルデヒドを添加した。この容器を密封し、内容物を室温で1日間平衡化させ、その後添加剤実験で使用した。

PET/添加剤ブレンドを、袋内で回分式乾燥混合によって製造し、その後押出機に供給した。添加剤を表1に示すレベルで添加した。

添加剤1は、テレフタル酸、シクロヘキサジメタノール及びヘキサメチレンジアミンから、ジオール及びジアミンの50/50モル比で製造した高分子量(Mw=38,200)ポリエステルアミドである。

添加剤2は、テレフタル酸、シクロヘキサジメタノール及びヘキサメチレンジアミンから、ジオール及びジアミンの50/50モル比で製造した低分子量(Mw=17,800)ポリエステルアミドである。

添加剤3は、アジピン酸及びm-キシリレンジアミンから製造したポリアミドである。

**例1～12** 下記の表1に示すポリマー/添加剤組成物を、計量様式でベント式二軸スクリュウ押出機に供給した。押出機スクリュウRPMを30に維持した。水冷した供給ゾーンから続く押出機のゾーン1を、265°Cに設定した。ゾーン2及び3、即ち加熱した押出機ベント領域を、272.5°Cで制御した。最終ゾーン、即ちゾーン4はベント部と排出部との間にあり、260°Cで保持した。掃気例について、285°Cに予熱した窒素を使用し、ポリマー溶融物の上を掃くように押出機ベントを通して供給した。ガス流量は、質量流量コントローラによって250sccmで制御し、バブルトラップを通して大気圧に排気した。非掃気例は、ガス流れを切ったが、なおバブルトラップを経て大気圧に排気した。排気後の押出機内の溶融ポリマーの滞留時間は3分であった。表1の例1～12は、この押出工程に於ける種々の添加剤の優れたアセトアルデヒド減少能力を示す本発明の例である。これらの例のそれぞれについて、押し出されたポリマーはロッドに成形された。



表 1 AAレベル添加剤の影響の例

例番号	前駆体 I.V. (dL/g)	前駆体 AA含量 (ppm)	添加剤	N <sub>2</sub> 掃気 (sccm)	押出物 AA (ppm)	押出物 I.V. (dL/g)
1	0.74	2	なし	0	4.9	0.61
2	0.74	2	なし	250	2.7	0.7
3	0.74	2	A 1 (1重量%)	0	1.7	0.62
4	0.74	2	A 1 (1重量%)	250	0.5	0.68
5	0.74	176	なし	0	52	0.64
6	0.74	176	なし	250	10	0.73
7	0.74	176	A 1 (1重量%)	0	18	0.63
8	0.74	176	A 1 (1重量%)	250	1	0.7
9	0.74	176	A 2 (1重量%)	0	26	0.66
10	0.74	176	A 2 (1重量%)	250	1.6	0.7
11	0.74	176	A 3 (0.5重量%)	0	14	0.64
12	0.74	176	A 3 (0.5重量%)	250	1.4	0.72

添加物を窒素掃気と組み合わせて使用したとき、顕著に低いAAレベルを達成した。押出機内の滞留時間(示さず)は、窒素パージを使用したとき対照に比較してI.V.に於ける顕著な増加(0.04~0.09)を達成するために十分であった。このI.V.上昇は、エチレングリコール分圧の低下に起因し、更なる重縮合及びより高い分子量のポリマーになる。

【図1】

